# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## PCT

# ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



### DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5:

B41M 5/025, 5/035

(11) Numéro de publication internationale: WO 91/06433

(43) Date de publication internationale: 16 mai 1991 (16.05.91)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00777

(22) Date de dépôt international: 26 octobre 1990 (26.10.90)

(30) Données relatives à la priorité: 89/14139 27 octobre 1989 (27.10.89) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ARJOMA-RI-PRIOUX [FR/FR]; 3, rue du Pont-de-Lodi, F-75006 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHARTIER, Christophe [FR/FR]; Le Bessey, F-38140 Réaumont (FR). BARTHEZ, Alain [FR/FR]; 13, avenue Jean-Moulin, F-75014 Paris (FR).

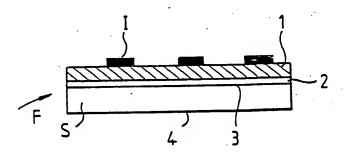
(74) Mandataire: DAUDENS, Michèle; Société Arjomari-Prioux, 3, rue du Pont-de-Lodi, F-75006 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: SHEET FOR HEAT TRANSFER OF PRINT AND/OR WRITING

(54) Titre: FEUILLE POUR TRANSFERT A CHAUD D'IMPRESSION ET/OU D'ECRITURE



#### (57) Abstract

The invention concerns a sheet for heat transfer of print and/or writing to decorate and/or print a surface of an item (A). This sheet comprises: a flexible support (S), a transferable thermoplastic layer (1) receptive to printing and/or writing agents and capable of adhering to the materials making up the surface of the item (A), a release component incorporated in flexible support (S) or in the form of an intermediate layer (2) placed between a support (S) and the transferable layer (1) for the purpose of fully releasing, when hot or cold, layer (1) from a support (S) after transfer. Used for printing fabrics.

#### (57) Abrégé

L'invention concerne une feuille pour transfert à chaud d'impression et/ou d'écriture pour décorer et/ou imprimer une surface d'un article (A). Cette feuille comprend: un support flexible (S), une couche transférable (1), thermoplastique, réceptive aux agents d'impression et/ou d'écriture et pouvant s'accrocher sur les matériaux constitutifs de la surface de l'article (A), un constituant de désolidarisation intrinsèque au support flexible (S) ou sous forme d'une couche intermédiaire (2) placée entre le support (S) et la couche transférable (1), ce constituant ayant pour fonction de permettre la désolidarisation complète à chaud ou à froid de la couche (1) après transfert, par rapport au support (S). Application à l'impression de tissus.

# UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AT AU BB BE BF BG BJ BR CA CF CG CH CI DE	Austria Australia Barbados Beigica Burkina Faso Bulgaria Benin Brasil Canadá República Centroafricana Congo Suiza Côte d'Ivoire Camerún Alemania Dinamarca	ES FI FR GA GB GR HU IT JP KP KR LI LK LU MC	España Finlandia Francia Gabón Reino Unido Grecia Hungria Italia Japón República Popular Democrática de Corca República de Corca Liechtenstein Sri Lanka Luxemburgo Mónaco	MG- ML MR MW NL NO PL RO SD SE SN SU TD TG US	Madagascar Mali Mauritania Malawi Paises Bajos Noruega Polonia Rumania Sudán Suecia Senegal Unión Soviética Chad Togo Estados Unidos de América
---	--	--	--	---	---

20

25

30

## FEUILLE POUR TRANSFERT A CHAUD D'IMPRESSION ET/OU D'ECRITURE.

L'invention concerne une feuille permettant de transférer une impression et/ou une écriture sur la surface d'un article, ce transfert étant effectué par application de chaleur et de pression. L'article peut être un article constitué de fibres naturelles ou synthétiques, ou tout autre article ayant des propriétés d'accrochage physique et/ou chimique en surface.

Il est bien connu d'imprimer sur un papier un motif, avec des encres d'impression contenant des liants thermoplastiques, et de transférer l'impression sur un tissu par application de pression et de chaleur. Un papier vendu par KIMBERLY-CLARK CORPORATION sous le nom de TRANS-EZE 3000 permet le transfert d'impressions obtenues par lithographie, sérigraphie, flexographie, rotogravure, offset sur des articles tissés ou non tissés en matériaux synthétiques ou naturels.

Ce papier possède un revêtement pseudo-plastique qui constitue la surface d'impression et de transfert à chaud. Ce revêtement pseudo-plastique fond pendant le procédé de transfert à chaud et retourne très rapidement à un état pseudo-plastique pendant l'étape de refroidissement. Il est nécessaire de peler la feuille de base pendant qu'elle est encore chaude. Un inconvénient de ce papier transfert est donc qu'il oblige à peler rapidement la feuille de base après l'étape de transfert à chaud. Un autre inconvénient d'un tel papier transfert est que les dessins transférés sur l'article ne sont pas résistants au lavage, notamment dans le cas de chemisiers ou polos devant être lavés souvent. Un autre inconvénient de ce papier est qu'il faut utiliser des encres spéciales contenant des liants thermoplastiques.

Le brevet américain US 4 235 657 de KIMBERLY-CLARK décrit un papier pour transfert à chaud de dessins sur des tissus naturels ou synthétiques ou sur d'autres articles poreux, semi-poreux, ou non poreux.

La feuille transfert comprend un support flexible revêtu d'une

15

20

25

30

première couche constituée d'une composition de polymère filmogène et d'une seconde couche constituée d'une autre composition de polymère filmogène. La première couche est une composition de copolymère de vinyle avec une cire de polyéthylène et sert de couche transfert. La seconde couche est réceptrice aux encres d'impression et a des propriétés adhésives qui se développent par la chaleur, ce qui permet une solidarisation permanente du dessin avec l'article. Cette seconde couche est constituée d'un ionomère en dispersion aqueuse.

Lors du transfert, la première couche ne se transfère pas complètement sur l'article, mais se scinde entre le support et l'article.

Un tel papier présente des inconvénients. En effet, la composition des encres doit être compatible avec les couches et plus particulièrement les encres doivent se ramollir en même temps que les première et seconde couches pendant le pressage à chaud. Un autre inconvénient d'un tel papier est que le transfert doit être effectué à des températures et des pressions relativement élevées, par exemple 178°C, à des pressions comprises entre environ 7 et 21 kPa (1 à 3 Psi).

Un troisième inconvénient de ce papier est que le support doit être pelé après transfert lorsque les constituants des couches sont à l'état ramolli. Un autre inconvénient de ce papier est que l'image transférée sur un tissu bave et macule le tissu.

La demande PCT-WO-04393 décrit une feuille transfert permettant de résoudre les inconvénients du papier de KIMBERLY, à savoir la compatibilité des encres utilisées pour l'impression avec les couches et le maculage du tissu. A cet effet, la demande PCT décrit une feuille transfert conventionnelle sur laquelle on a déposé une couche supplémentaire d'une résine Damar.

Cependant, un tel papier a pour inconvénient qu'il est nécessaire d'acheter dans le commerce ou de fabriquer préalablement une feuille pour transfert à chaud et de déposer ensuite une couche de résine Damar sur ce papier. On obtient alors une feuille comportant de multiples couches et donc le prix de revient d'une telle feuille est

élevé.

Un autre inconvénient d'une feuille obtenue à partir d'une feuille transfert est que le pelage du support doit être fait à chaud et ne peut être fait à température ambiante (environ 25°C).

La demande de brevet français FR-A-2 155 499 décrit une feuille pour transférer à chaud des impressions vinyliques sur des articles dont la surface est en plastique. Pour fixer l'impression sur l'article, il est nécessaire d'utiliser un enduit de fixation fait avec des résines spéciales, déposé sur les impressions transférables portées par la feuille transfert.

Un inconvénient d'une telle feuille est qu'elle nécessite un enduit de fixation. Un autre inconvénient est qu'elle ne convient que pour le transfert d'encres vinyliques tranférables en elles-mêmes et ce, sur des articles en plastiques particuliers (ABS, PVC, polystyrène, polycarbonate).

La demande de brevet européen EP-A-18708 décrit une feuille pour transférer à chaud une encre qui est à la fois transférable et réticulable à chaud.

Un inconvénient de cette feuille est qu'elle aboutit à la nécessité

d'un traitement ultérieur de réticulation pour fixer l'encre sur le
tissu récepteur ou d'effectuer un transfert à haute température.

Un autre inconvénient est son utilisation limitative à une encre
réticulable.

La demande de brevet NL-A-7 302 988 décrit une feuille pour transfert à chaud d'une encre sur un produit fibreux. Le produit fibreux doit subir un traitement ultérieur afin d'y fixer le colorant de l'encre transférée. Il doit ensuite subir un lavage afin d'éliminer les produits transférés autres que le colorant.

L'inconvénient principal d'une telle feuille est qu'elle nécessite que l'article qui a recu le transfert soit soumis à deux traitements

10

ultérieurs.

Les demandes de brevets GB-A-1 487 599 et GB-A-1 460 939 concernent le transfert d'impression par sublimation. Cette technique de transfert est très éloignée de la technique de transfert à chaud d'une couche plastique.

La demande de brevet DE-A-3 504 813 concerne le transfert direct d'un colorant, ce qui est différent du domaine concerné par l'invention.

L'invention vise à pallier ces inconvénients.

Un but de l'invention est de fournir une feuille imprimable pour le transfert d'impression et/ou d'écriture pour décorer et/ou imprimer la surface d'un article ayant des propriétés d'accrochage physique ou chimique, le transfert étant réalisé à chaud et la désolidarisation après transfert de la feuille et de l'article pouvant être réalisé aussi bien à chaud qu'à froid, et en particulier à température 15 ambiante.

Un deuxième but de l'invention est de fournir une feuille transfert pouvant être imprimée à l'aide de n'importe quelle encre, par exemple des encres utilisées pour l'impression offset, la sérigraphie, et/ou écrite notamment avec des crayons feutres, des crayons à dessin, etc.

Un troisième but est de fournir une feuille transfert facile à 20 fabriquer et dont le prix de revient est faible.

Un quatrième but de l'invention est de fournir une feuille transfert qui permette de décorer et/ou imprimer des textiles, l'impression transférée étant stable au lavage.

Un autre but de l'invention est de fournir une feuille transfert 25 permettant de transférer l'impression et/ou l'écriture à des températures et des pressions faibles.

La demanderesse a de manière surprenante pu fabriquer une telle

15

20

25

30

feuille transfert en plaçant une seule et unique couche transférable sur un support flexible, cette couche étant thermoplastique, réceptive aux agents d'impression et/ou d'écriture et pouvant s'accrocher sur les matériaux constitutifs de la surface de l'article et étant résistante aux agents de lavage en milieu dilué. La feuille transfert selon l'invention possède un constituant de désolidarisation qui peut être introduit dans le support flexible et ayant pour fonction de permettre la désolidarisation complète à chaud ou à froid de la couche transférée par rapport au support.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le constituant de désolidarisation est sous forme de couche intermédiaire placée entre le support et la couche transférable. Ce constituant peut donc être introduit dans le support lors de sa fabrication ou sous forme d'une couche intermédiaire.

La demanderesse a trouvé que le constituant de désolidarisation ou la couche placée entre la couche tranférable et le support doit être une barrière aux solvants des constituants de la couche transférable. Ce constituant de désolidarisation intrinsèque au support ou sous forme de couche barrière empêche que, lors du dépôt sur le support des constituants de la couche transfert dans un solvant, les constituants ne pénètrent à l'intérieur du support flexible. La couche barrière favorise donc le dépôt en surface de la couche transfert et empêche sa pénétration au coeur du support. Lors de la désolidarisation, après transfert de la Louche transfert munie de l'impression, d'avec le support, la couche barrière a pour fonction de favoriser le transfert total de la couche transférable et donc de permettre postérieurement une désolidarisation de la couche transférée, et ce à froid. Or, l'enlèvement du support, longtemps après le transfert, et donc par exemple à température ambiante, est très avantageux. En effet, sur des chaînes de fabrication, le transfert pourra se faire, dans une première étape, sur de grandes superficies d'article et dans une seconde étape, on pourra désolidariser l'article et la couche transférée du support revêtu de la couche barrière.

Le constituant de désolidarisation peut par exemple être une

15

20

25

30

composition d'un liant. Les liants qui peuvent être utilisés sont, entre autres, la fécule native ; l'amidon natif, notamment l'amidon de maïs, blé, pomme de terre ; l'ester phosphorique d'amidon ; l'amidon carboxyméthylé ; la fécule oxydée ; la fécule enzymée (enzyme : oxamylase) ; l'amidon hydroxyéthylé ; la carboxyméthylcellulose ; l'acétate de polyvinyle ; des alginates, l'alcool polyvinylique ; une polyoléfine ; un copolymère acrylate d'éthyle, acrylonitrile, Neméthylolacrylamide, acide acrylique ; un copolymère butadiène, acrylonitrile, acide méthacrylique ; un copolymère styrène, butadiène, méthylacryl-amide ; et leurs mélanges. De préférence, on utilise un mélange 50 parties d'alcool polyvinylique, 50 parties d'amidon.

Le constituant de désolidarisation peut également être une composition d'un agent anti-adhérent et/ou hydrophobe. Ces agents anti-adhérents peuvent être, entre autres, un silicone, un complexe organique de chrome, comme par exemple un stéarochlorure de chrome, et leurs mélanges.

Selon l'invention, la couche transférable est constituée d'un produit adhérent à chaud par exemple, d'une résine ou une gomme, naturelle ou synthétique, thermoplastique à une température suffisamment élevée pour être transférée à chaud, mais compatible avec la température à laquelle résiste l'article sur lequel se réalise le transfert, tout en n'étant pas trop basse pour pouvoir résister au lavage.

Par exemple, si l'article est un tissu de coton lavable à 40°C, la résine sera thermoplastique et aura un point de fusion inférieur à 180°C mais supérieur à 40°C. De plus, la résine devra être insoluble à l'eau et résistante aux détergents couramment utilisés pour effectuer des lessives.

La couche transférable pourra, selon un exemple de réalisation préféré de l'invention, comprendre au moins une résine ou gomme, éventuellement au moins un liant, une charge minérale ou synthétique, et éventuellement un plastifiant de la résine ou de la gomme. La charge peut par exemple être choisie dans le groupe formé par le talc, les silices, le kaolin, les carbonates.

Le liant de la couche transférable peut être par exemple une polyoléfine ; un copolymère (méth-)acrylate par exemple d'éthyle, acrylonitrile, N-méthylolacrylamide, acide acrylique ; un copolymère butadiène, acrylonitrile, acide méthacrylique ; un copolymère styrène, butadiene, méthylacryl-amide, un copolymère d'éthylène acide acrylique, un copolymère éthylène-chlorure de vinyle- acétate de vinyle-acrylate.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le support, peut comporter une couche anti-tuilage et/ou anti-roulage.

Les résines synthétiques thermoplastiques peuvent par exemple être les 10 polymères ou copolymères d'éthylène, de chlorure de vinyle, méthacrylate de méthyle, d'acide acrylique ou méthacrylique, d'esters par exemple d'éthylène téréphtalate, polyamides tels les que pclyhexaméthylène 1e 15 polyundécanamide, les résines abiéto-formophénoliques et abiétomaléiques et leurs mélanges.

Les résines naturelles thermoplastiques peuvent par exemple être la colophane, les copals durs et demi-durs, l'ambre, les damars, les baumes de benjoin, le styrax, les laques naturelles.

Le support flexible peut être tout support résistant à la température à laquelle on transfère la couche de résine. Le support peut par exemple être une feuile fibreuse obtenue par voie humide, cette feuille contenant des fibres naturelles et/ou synthétiques et/ou minérales, des liants, des charges. Le support peut être une feuille en matière synthétique ou métallique.

L'invention concerne en outre un procédé de transfert d'impression et/ou d'écriture pour décorer et/ou imprimer une surface d'un article en utilisant une feuille décrite ci-dessus, ce procédé étant tel que

- on imprime et/ou dessine un motif sur la face externe de la 30 couche tranférable.

- on applique la face externe de la couche transférable sur l'article.
- on presse l'ensemble sous une pression inférieure à 7 kPa, à une température supérieure ou égale au point de ramollissement de la couche transférable et comprise entre 40 et 180°C,
- éventuellement, on laisse refroidir l'ensemble feuille/article à la température ambiante,
- on désolidarise l'article muni de l'impression et de la couche transférable, du support muni de la couche intermédiaire.
- L'invention concerne en outre une composition de couche transférable contenant :
  - au moins une résine ou gomme en dispersion aqueuse
  - au moins un liant
  - éventuellement un agent tensio-actif
- 15 de l'eau,

## de préférence :

- de 10 à 150 parties en poids de résine
- de 5 à 150 parties de liant
- de 0,1 à 10 parties d'un agent tensio-actif
- 20 100 parties d'eau

La description suivante, en regard des dessins et des exemples, permettra de comprendre comment l'invention peut être mise en pratique.

La figure 1 est une vue en coupe d'un mode de réalisation de la 25 feuille pour transfert à chaud selon l'invention, la feuille comportant des impressions.

La figure 2 est une vue d'une machine permettant le transfert en continu d'impressions sur un article.

La figure 3 montre le procédé de transfert d'une impression sur un 30 article à partir de la feuille de transfert en utilisant des rouleaux chauffants qui appliquent la pression et la chaleur nécessaire pour

10

15

20

25

30

faire le transfert.

On a représenté sur la figure 1, une feuille F pour transfert à chaud d'une impression et/ou d'une écriture I pour décorer et/ou imprimer une surface d'un article. La feuille selon l'invention comprend un support flexible S, une couche transférable 1 et éventuellement une couche intermédiaire 2 de désolidarisation placée entre le support S et la couche transférable 1.

Le support S est une feuille fine, flexible, non élastique, par exemple une feuille de papier, de plastique ou métallique qui n'est pas affectée par les conditions thermiques et de pression auxquelles elle est soumise pendant le procédé de transfert à chaud. De préférence, le support est une feuille de papier. Cette feuille peut être une feuille obtenue par voie humide à partir d'une suspension de fibres de cellulose, de liants et de charges. La feuille de papier peut en outre comprendre des additifs connus de l'honme du métier, pour la rendre indélaminable et résistante à la déchirure. Le support S possède une face recto 3 et une face verso 4. On peut éventuellement appliquer sur la face verso une couche qui empêche le papier de se courber (couche anti-roulage ou anti-tuilage) lorsqu'on dépose les couches 1 et 2 sur la face recto 3 du papier. Cette couche empêchant la courbure du papier peut par exemple être composée d'un liant, d'une charge et d'un latex. On peut également contrecarrer le roulage ou tuilage en remouillant et sèchant la face au verso.

Un constituant de désolidarisation peut être introduit dans le support flexible ou sous forme d'une couche intermédiaire 2.

La couche intermédiaire 2 est placée sur la face recto 3 du support S. Cette couche intermédiaire 2 a pour fonction de permettre la désolidarisation à chaud ou à froid de la couche 1 tranférée par rapport au support S. De préférence, cette couche est constituée de 50 parties d'alcool polyvinylique et 50 parties d'amidon, à 25% d'extrait sec. On utilise aussi avantageusement comme constituant de la couche 2, un agent hydrophobe comme le stéarochlorure de chrome lorsque la couche transférable est réalisée en milieu aqueux.

15

20

25

30

La couche transférable 1 est thermoplastique, réceptive aux agents d'impression et/ou d'écriture, et peut s'accrocher sur les matériaux constitutifs de la surface de l'article (A) sur lequel on effectue le transfert. La couche transférable est fusible à une température compatible avec la température à laquelle on soumet l'article pendant le transfert, pendant un temps donné. Elle peut par exemple être une résine ayant des propriétés d'adhérence à chaud.

De préférence, la couche est fusible entre 40 et 180°C. L'épaisseur de la couche transférable 1 doit être suffisante pour qu'il n'y ait pas d'encre qui pénètre dans le support S. En effet, si de l'encre pénètre dans le papier, l'encre ayant pénétré ne sera plus transférée. De préférence, le poids de la couche est supérieure à 10 g/m2, en extrait sec.

Sur la figure 2, on a représenté l'impression en continu d'une bande 5, par exemple une bande de tissu. On peut bien entendu envisager d'imprimer un support S constitué d'une autre matière et présentant des propriétés d'accrochage physique et/ou chimique en surface comme une feuille d'aluminium, un film de polyester. La bande 5 de tissu est déroulée d'un rouleau 6 et parvient au contact d'une feuille transfert F selon l'invention. La feuille transfert F est elle-même déroulée d'un rouleau 7 et passe par une station d'impression 8. Cette station d'impression 8 peut par exemple être une machine d'impression en mono ou quadrichromie. La feuille 7 imprimée et la bande de tissu 5 viennent en contact en amont de deux rouleaux presseurs chauffants 9a, 9b. Ces rouleaux 9a, 9b exercent une pression (flèches  $P_1$ ,  $P_2$ ) et la bande 5 de tissu est solidarisée avec la feuille F imprimée, au point 10 de contact tangent aux deux rouleaux. Cette solidarisation est maintenue pendant le temps qui sépare le point 10 de solidarisation du point 11 de désolidarisation située en aval du point 10. Il n'est pas nécessaire que les points 10 et 11 soient rapprochés.

Au contraire, les points de solidarisation 10 et 11 peuvent être éloignés. Il est même préférable que la solidarisation de la feuille transfert F avec le tissu 5 ait lieu pendant une durée permettant le

refroidissement de l'ensemble. La résine a ainsi le temps de s'accrocher sur le tissu 5. Cet accrochage est un accrochage physique par pénétration de la résine 1 dans les fibres du tissu ou à la surface de celui-ci, mais cet accrochage peut aussi être chimique. Au point de désolidarisation 11, on sépare la feuille transfert F du tissu 5 en effectuant une traction respectivement dans le sens inverse des forces de pression (flèches  $T_1$ ,  $T_2$ ).

Le tissu 5 comporte alors l'impression recouverte de la couche 1 transférée. La feuille F ne comporte alors que le support S et la couche intermédiaire 2.

On peut envisager un autre mode de réalisation du transfert selon l'invention.

On peut par exemple réaliser un dessin sur la feuille F, soit manuellement, soit par tout procédé de reproduction, par exemple à 15 l'aide d'une machine à photocopier en couleur. La feuille F alors peut avoir une dimension de 21 cmx29,7 cm, ou une dimension inférieure. On place la face imprimée de la feuille F sur un vêtement, par exemple un chemisier ou un polo. On applique la pression et la chaleur à l'aide d'un fer à repasser. On laisse refroidir l'ensemble. On désolidarise à froid, c'est-à-dire à température ambiante (25°C), le chemisier de 20 la feuille F. La pression nécessaire pour effectuer le transfert selon l'invention est faible, de l'ordre de  $0,7.10^3$  à  $7.10^3$  Pascals (0,1 à 1 Psi). Le temps pendant lequel on effectue la pression est de 1 à 50 secondes. La température de transfert est fonction de la résistance du 25 support à la chaleur. Elle peut être comprise entre 40 et 180°C.

#### **EXEMPLES**

Les parties sont données en poids et en sec, sauf si l'on précise le contraire.

#### EXEMPLE 1

On fabrique par voie humide, de façon classique, une feuille de papier à partir de fibres de cellulose. On dépose à l'aide d'une lame trainante ou une barre champion une couche constituée d'une

15

25

composition aqueuse d'alcool polyvinylique/amidon (50/50) à 25% d'extrait sec et on la sèche ensuite. La couche ainsi déposée est de 6 g/m2, à l'état sec.

On dilue ensuite de la gomme naturelle Damar dans le trichloroéthane (50/50) et on dépose la composition ainsi obtenue à l'aide d'une barre champion et on la sèche ensuite. La couche de résine à l'état sec est de 30 g/m2.

Puis on écrit sur la couche Damar à l'aide de crayons feutres couramment vendus dans le commerce. On place la feuille transfert sur un tissu de coton, de façon que la gomme Damar soit en contact avec le tissu. On presse à chaud pendant 30 secondes à 120°C. La pression est de 0,7 kPa.

On laisse refroidir à température ambiante l'ensemble feuille transfert et tissu. Puis on les désolidarise en tirant sur leurs extrémités. La feuille se sépare très facilement du tissu en laissant complètement la couche de résine et l'impression sur le tissu.

#### Exemple comparatif

On dépose la même couche de résine Damar sur un papier transfert TRANS-EZE vendu par la société KIMBERLY-CLARK.

On effectue de la même manière le transfert, après impression, sur du tissu.

On laisse refroidir l'ensemble à température ambiante. On essaye de désolidariser la feuille du tissu. Il est impossible de les désolidariser, la feuille transfert se déchirant et la résine restant partiellement sur la feuille, de même que l'impression.

#### EXEMPLE 2

On dépose une couche de désolidarisation de la même manière qu'à l'exemple 1.

On réalise une composition comprenant :

ΊÛ

15

- . 100 parties de gomme copal-manille
- . 5-50 parties d'une charge, par exemple, du talc, du kaolin, des silices, des carbonates et charges minérales diverses ou des charges organiques telles que polyoléfines,
- . 0-30 parties d'un plastifiant, par exemple l'huile de ricin,
- . 100 qsp de trichloroéthane. Le solvant régule la viscosité et le poids de la couche finale.

Les charges améliorent la rugosité, la porosité et la matité de la surface et permettent une meilleure écriture sur la couche de résine en augmentant la surface spécifique de la couche et sa rugosité. Les plastifiants améliorent la flexibilité de la couche de résine et évitent qu'elle soit cassante. On dépose la composition de la même manière qu'à l'exemple 1. Le papier ainsi obtenu peut être imprimé ou écrit. L'impression est transférée comme réalisé à l'exemple 1. On peut facilement désolidariser le papier de la feuille de tissu, à température ambiante. Le dessin transféré résiste bien au lavage.

#### EXEMPLE 3

On dépose sur un papier une couche de désolidarisation constituée d'un mélange de silicone et de stéarochlorure de chrome.

- 20 On réalise la composition suivante :
  - . 100 parties de résine synthétique, qui est un copolymère éthylèneacide acrylique en milieu aqueux.
  - . 5 parties de silice.
  - . 100 parties gsp d'eau.
- On couche le papier avec cette composition.

On obtient un papier imprimable, dont l'impression peut être transférée sur du tissu. Le papier peut se désolidariser du tissu à 25°C. L'impression transférée résiste au lavage.

#### EXEMPLE 4

30 On broie 40 parties en poids de résine Damar.

On mélange 100 parties d'eau avec 1 partie d'un agent tensio-actif ou agent de surface, par exemple un octylphénol éthoxylé.

On ajoute 20 parties de liant, par exemple un copolymère éthylèneacide acrylique au mélange eau-dispersant puis on rajoute la résine Damar broyée.

On dépose la composition obtenue sur du papier comportant la même couche de désolidarisation que dans l'exemple 3. On obtient un papier sur lesquel on peut écrire avec un crayon à mine de graphite. Le dessin ou l'écriture peut être transféré facilement par la chaleur sur un tissu.

## EXEMPLE 5

- On réalise une composition, de la même manière que celle de l'exemple 4. Cette composition est la suivante :
  - . 100 parties en poids de résine Damar
  - . 35 parties en poids de liant (copolymère éthylène-acide acrylique)
  - . 1 partie en poids de l'agent tensio-actif de l'exemple 4
- 15 . 80 parties en poids d'eau.

La composition obtenue est déposée sur un papier.

On obtient un papier transfert qui permet le transfert à chaud de dessin ou écriture sur du tissu.

#### EXEMPLE 6

25

On dépose sur un papier une couche de désolidarisation constituée de stéarochlorure de chrome.

On réalise la couche transfert selon la composition aqueuse suivante :

- . 100 parties d'eau
- . 140 parties d'un copolymère (éthylène-chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acrylate) en émulsion aqueuse
- . 120 parties de résine synthétique en poudre qui est un copolyamide.

Cette composition est déposée par lame d'air, à un poids sec de 25  $g/m^2$ . On sèche la feuille obtenue.

On imprime la feuille ainsi couchée en offset.

On réalise un transfert sur un jersey de coton pendant 15 secondes à 160°C sous 5 kPa.

Le support est désolidarisé ultérieurement à température ambiante.

5 Le tissu portant le motif transféré est lavé avec de la lessive, à 60°C. Le motif résiste parfaitement au lavage.

#### EXEMPLE 7

On reprend la feuille de transfert réalisée et imprimée selon l'exemple 6.

On réalise un transfert sur une feuille d'aluminium et le pelage dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6.

La couche transférée imprimée adhère parfaitement à la feuille d'aluminium.

#### **EXEMPLE 8**

On reprend la feuille de transfert réalisée et imprimée selon l'exemple 6.

On réalise un transfert sur un film épais de polyester Mylar et le pelage dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 6.

La couche transférée imprimée adhère parfaitement au film de 20 polyester.

## FEUILLE DE REMPLACEMENT

#### **REVENDICATIONS**

- 1. Feuille imprimable pour transfert à chaud d'impression et/ou d'écriture pour décorer et/ou imprimer une surface d'un article (A), ayant des propriétés d'accrochage physique ou chimique, feuille comprenant un support flexible (S), une monocouche transférable (1), un constituant de désolidarisation intrinsèque au support flexible (S) ou sous forme d'une couche intermédiaire (2) placée entre le support (S) et la couche transférable (1), ce constituant permettant la désolidarisation complète à chaud ou à froid de la couche (1) après transfert, par rapport au support (S).
- 2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la couche transférable (1) est une monocouche thermoplastique, transférable sous une pression inférieure ou égale à 7 kPa et à une température inférieure ou égale à 180°C, réceptive à tout agent d'impression et/ou d'écriture, pouvant s'accrocher sur les matériaux constitutifs de la surface de l'article (A) et étant résistante aux agents de lavage en milieu dilué, et que le constituant de désolidarisation est un agent barrière aux solvants des constituants de la couche transférable (1) et présente une faible affinité avec les constituants de la couche transférable:
  - 3. Feuille selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la couche transférable (1) comprend une gomme ou résine synthétique ou naturelle ou leurs mélanges.
    - 4. Feuille selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la couche transférable (1) est thermoplastique entre 40 et 180°C environ.
- 5. Feuille selon l'une des revendications I à 4, caractérisée par
   30 le fait que la couche transférable (1) comprend :

   au moins une résine ou gomme,

30

- au moins un liant,
- éventuellement une charge minérale ou synthétique,
- éventuellement un plastifiant de la résine ou gomme.
- 6. Feuille selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la couche transférable (1) comprend :
  - au moins une résine ou gomme,
  - au moins un liant utilisé en papeterie
  - éventuellement un agent tensio-actif.
- le fait que la résine ou gomme est choisie dans le groupe formé par les polymères ou les copolymères d'éthylène, de chlorure de vinyle, de styrène, de méthacrylate de méthyle, d'acide acrylique ou méthacrylique, d'éthylène téréphtalate et leurs mélanges, des polyamides tels que les polyhexaméthylène adipamide, le polyundécanamide les résines abiétoformophénoliques abétio-maléiques, la colophane, les copals durs et demi-durs, l'ambre, les damars, la manille, les baumes de benjoin, le styrax, les laques naturelles et leurs mélanges.
- 8. Feuille selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la charge est choisie parmi le groupe formé par le talc, les silices, le kaolin, les carbonates.
  - 9. Feuille selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le support (S) comporte une couche anti-tuilage ou anti-roulage.
- 25 10. Feuille selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le support (S) est une feuille fibreuse obtenue par voie humide.
  - 11. Feuille selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que le constituant de désolidarisation est choisi parmi des liants utilisés en papeterie, les agents anti-adhérents et/ou hydrophobes.

# FEUILLE DE REMPLACEMENT

10

15

- 12. Feuille selon l'une des revendications l à ll, caractérisée par le fait que le constituant de désolidarisation est choisi parmi la fécule native, l'amidon natif, notamment l'amidon de maïs, blé, pomme de terre ; l'ester phosphorique d'amidon ; l'amidon carboxyméthylé ; la fécule oxydée ; la fécule enzymée (enzyme : damylase) ; l'amidon hydroxyéthylé ; la carboxyméthyl-cellulose ; l'acétate de polyvinyle ; des alginates, l'alcool polyvinylique ; une polyoléfine, un copolymère acrylate d'éthyle, acrylonitrile, N-méthylolacrylamide, acide acrylique ; un copolymère butadiène, acrylonitrile, acide méthacrylique ; un copolymère styrène, butadiene, méthylacryl-amide ; et leurs mélanges.
  - 13. Feuille selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisée par le fait que le constituant ou la couche intermédiaire comprend 50 parties d'alcool polyvinylique et 50 parties d'amidon.
- 14. Feuille selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que le constituant ou la couche intermédiaire de désolidarisation est choisi parmi un silicone, un complexe organique de chrome, comme par exemple un stéarochlorure de chrome et leurs mélanges.
- 15. Feuille selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le liant de la couche transférable est choisi parmi une polyoléfine; un copolymère (meth-)acrylate par exemple d'éthyle, acrylonitrile, N-méthylolacrylamide, acide acrylique; un copolymère butadiène, acrylonitrile, acide méthacrylique; un copolymère styrène, butadiene, méthylacrylamide, un copolymère d'éthylène acide acrylique, un copolymère éthylène-chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acrylate; et leurs mélanges.
  - 16. Procédé de transfert d'impression et/ou d'écriture pour décorer et/ou imprimer une surface d'un article (A) en utilisant une

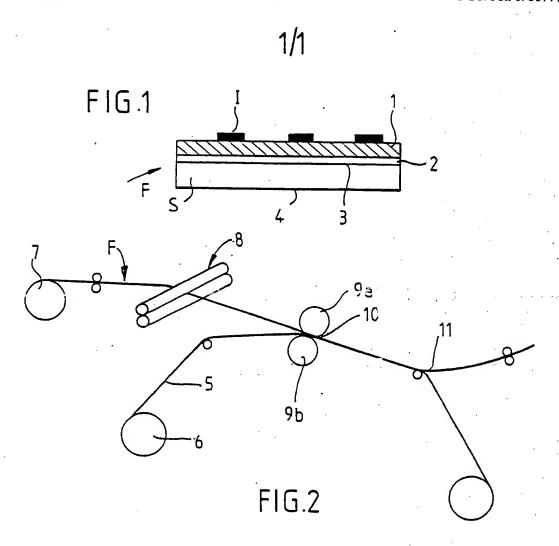
# FEUILLE DE REMPLACEMENT

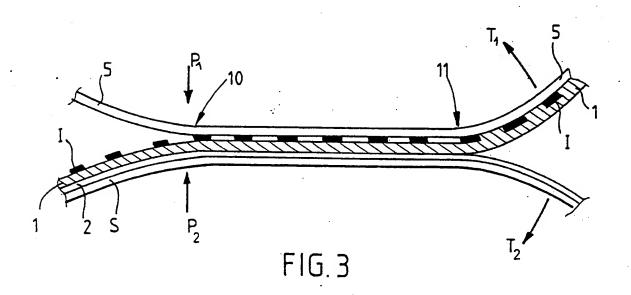
15

feuille selon l'une des revendications l à 14, caractérisée par le fait que :

- on imprime et/ou dessine un motif sur la face externe de la monocouche transférable (1),
- on applique la face externe de la monocouche (1) sur une surface de l'article (A),
- on presse l'ensemble sous une pression comprise entre 0,7 et 7 kPa et à une température supérieure ou égale au point de ramollissement de la couche transférable (1) et comprise entre 40 et 180°C,
- éventuellement, on laisse refroidir l'ensemble feuille/article à température ambiante,
- on désolidarise l'article (A) muni de l'impression et de la monocouche transférable (1) du support muni de la couche intermédiaire (2).
- 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que la surface de l'article (A) est en tissu.
- 18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que la surface de l'article (A) est en aluminium.
- 20 19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que la surface de l'article (A) est un film de polyester.
  - 20. Composition de la couche transférable (1) pour une feuille selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait qu'elle comprend :
- 25 au moins une résine ou gomme en dispersion aqueuse
  - au moins un liant
  - éventuellement un agent tensio-actif
  - de l'eau

- 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait qu'elle comprend :
  - de 10 à 150 parties en poids de résine
  - de 5 à 150 parties de liant
  - de 0,1 à 10 parties d'un agent tensio-actif
  - 100 parties d'eau





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 90/00777

. CLASSIF	ICATION	OF SUBJECT MATTER (if several classific	ation symbols apply, indicate all)	
According to	Internatio	nal Patent Classification (IPC) or to both Nation		
Int.	C15	B41M 5/025 ; B41M 5/035		
. FIELDS	SEARCH			
		Minimum Documenta		
lassification	System	CI	assification Symbols	
Int.	C1 <sup>5</sup>	B41M		
		Documentation Searched other that to the Extent that such Documents a	n Minimum Documentation re Included in the Fields Searched *	
,	-			
III. DOCUM	MENTS C	ONSIDERED TO BE RELEVANT		La
ategory 🙏		on of Document, 11 with Indication, where appro		Relevant to Claim No. 13
X , Y	FR,	A, 2155499 (SOCIETE D'ETUD 18 May 1973 see the whole (cited in the application)	document	1-20
Y	GB,	A, 1487599 (BEMROSE SPENDO 1977 see the whole docume (cited in the application)	, 1487599 (BEMROSE SPENDON LIM.) 05 October 977 see the whole document cited in the application)	
Y	GB,	, A, 1460939 (STOREY BROTHERS AND CO., LIM.)  06 January 1977 see the whole document (cited in the application)		1,8,9
X	EP,	A, 18708 (DECOR INNOVATIONS LIMITED)  12 November 1980 see page 15,lines 19-20  see page 7,line 17  see claim 7 (cited in the application)		1,14
Υ .	DE,	A, 3504813 (TRANSFERTEX GN KG.) 14 August 1986 see to (cited in the application)	1,12	
Y	US,	A, 4235657 (E.G. GREENMAN 1980 see column 3,line 50 (cited in the application	5 - column 5,line 8	1-3,8-10
"A' docu	ument defir	s of cited documents: 10  ling the general state of the art which is not be of particular relevance int but published on or after the international	"T" later document published after to priority date and not in conficited to understand the principl invention "X" document of particular relevan	le or theory underlying the
filing	g date		"X" document of particular relevant cannot be considered novel of involve an inventive step	cannot be considered to
which citate "O" documents of the citate "O" documents of	ch is cited tion or othe ument refer er means	th may throw doubts on priority claim(s) or to establish the publication date of another or special reason (as specified) ring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevan cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being in the art.	an inventive step when the or more other such docu
"P" doct later	ument publ r than the p	ished prior to the international filing date but priority date claimed	"&" document member of the same	patent family
IV. CERT		N Impletion of the International Search	Date of Mailing of this International S	earch Report
07	Februa	ry 1991 (07.02.91)	28 February 1991 (2	8.02.91)
Internation	al Searchi	g Authority	Signature of Authorized Officer	
EUR	OPEAN	PATENT OFFICE		•

# International Application No. PCT/FR 90/00777

III. DOCU	OCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)				
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No			
Υ	NL, A, 73C2988 (DAI NIPPON PRINTING CO. LTD.) 11 April 1974 see page 8,line 4 - page 8,line 27 see page 10,lines 29-35;claims 2,3;figures (cited in the application)	1-7,15-20			
A	US, A, 3928710 (R.M. ARNOLD ET AL.) 23 December 1975 see the whole document	1			
A	US, A, 3516842 (J.J.KLINKER JR.,ET AL.) 23 June 1970 see the whole document	1			
	الرابي الموادية والمرابية والمحادث على المؤلف والمستعدد المستعدد المستعدد المستعدد المستعدد المستعدد المستعدد 				
		-			
1	Note: The second of the second				
	÷.				

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR9000777

41699 SA

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.

The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07/0

07/02/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	<i>'</i>	Publication date
ED 1 0155400	18-05-73	CH-A- 5	86119	31-03-77
FR-A-2155499	. 10-00-73		72404	13-02-76
	<u>.</u>		89704	05-04-73
	i		69432	17-06-75
			48624	12-04-73
			370977	23-10-74
•	-		13579	10-04-73
	÷.		370539	11-03-75
			26707	16-12-75
. "			713272	04-04-74
GB-A-1487599	05-10-77	None		
GB-A-1460939	06-01-77	None		
EP-A-18708	12-11-80	AT-T-	276	15-10-81
EP-W-10/00	12 11 60		528807	12-05-83
			617780	11-09-80
	•		146686	17-05-83
		JP-A, B, C56		20-04-81
		US-A- 4	315790	16-02-82
DE-A-3504813	14-08-86	None		
US-A-4235657	25-11-80	None		
NL-A-7302988	11-04-74	JP-A,B,C49	057191	03-06-74
US-A-3928710	23-12-75	BE-A-	766433	16-09-71
50 11 0520120		BE-A-	793274	16-04-73
		CH-A-	553672	13-09-74
	•	,	121205	11-11-7
	• •		2090778	14-01-7
		<b>—</b> · · ·	290403	27-09-7
	·	NL-A- 7	105825	02-11-7
US-A-3516842	23-06-70		671531	08-07-7
30 1. CORTO IN			1120796	• •
		US-A-	3516904	23-06-7

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVEN	TION (si plusieurs symboles de classification	sont applicables, les indiquer tous) 7	
	nale des brevets (CIB) ou à la fois selon la cla	ssification nationale et la CIB	
CIB 5	B41M5/025; B41M5/035	•	
		_,	
II. DOMAINES SUR LESQUE			<del></del>
	Documentation min	. <del></del>	
Système de classification	Syr	nboles de classification	
CIB 5	B41M		
	Documentation consultée autre que la do où de tels documents font partie des dom		
		•	
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
III. DOCUMENTS CONSIDER	RES COMME PERTINENTS 10		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
T	entification des documents cités, avec indica	tion, si nécessaire.12	No. des revendications
Catégorie 9	ues passages pertinents if		visées 14
NORIDE	155499 (SOCIETE D'ETUDES M) 18 mai 1973	DU PROCEDE	1-20
	e document en entier dans la demande) 		
05 oc	487599 (BEMROSE SPENDON tobre 1977	LIM.)	1, 12, 13
1 .	e document en entier dans la demande)		
06 ja voir 1	460939 (STOREY BROTHERS nvier 1977 e document en entier dans la demande)	AND CO.,LIM.)	1, 8, 9
(6.65		-/	
7 31			TO SEC.
"E" document antérieur, me tional ou après cette de "L." document pouvant jete priorité ou cité pour dé autre citation ou pour une exposition ou tous	état général de la technique, non culièrement pertinent ais publié à la date de dépôt internation de un doute sur une revendication de lerminer la date de publication d'une sine raison spéciale (telle qu'indiquée) une divulgation orale, à un usage, à autres moyens la date de dépôt international, mais	"T" document ultérieur publié postérieuremen international ou à la date de priorité et n à l'état de la technique pertinent, mais ci le principe ou la théorie constituant la ba document particulièrement pertinent; l'in quée ne peut être considérée comme nou impliquant une activité inventive document particulièrement pertinent; l'in diquée ne peut être considérée comme lm activité inventive lorsque le document est plusieurs autres documents de même nat naison étant évidente pour une personne document qui fait partie de la même fam	'appartenenant pas ité pour comprendre ase de l'invention vention revendi- velle ou comme  vention reven- pliquant une t associé à un ou ure, cette combi- du métier.
IV. CERTIFICATION	16		
	ernationale a été offectivement achevée VRIER 1991	Date d'expédition du présent rapport de r	echerche internationale
Administration chargée de la re	cherche internationale	Signature du foneponnaire autorisé	
	E EUROPEEN DES BREVETS	RASSCHAERT A	1

ui. DOCUME	CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup> (SUITE DES RENSEIGNEMENTS IN DEUXIEME FEUILLE)	DIQUES SUR LA
Catégorie °	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>19</sup> .
X	EP,A,18708 (DECOR INNOVATIONS LIMITED) 12 novembre 1980 voir page 15, lignes 19 - 20 voir page 7, ligne 17 voir revendication 7 (cité dans la demande)	1, 14
Y	DE,A,3504813 (TRANSFERTEX GMBH &CO. THERMODRUCK KG.) 14 août 1986 voir le document en entier (cité dans la demande)	1, 12
Y	US,A,4235657 (E.G.GREENMAN ET AL.) 25 novembre 1980 voir colonne 3, ligne 55 - colonne 5, ligne 8 (cité dans la demande)	1-3, &-10
Y	NL,A,7302988 (DAI NIPPON PRINTING CO.LTD.)  11 avril 1974  voir page 8, ligne 4 - page 8, ligne 27  voir page 10, lignes 29 - 35; revendications 2,  3; figures (cité dans la demande)	1-7, 15-20
A	US,A,3928710 (R.M.ARNOLD ET AL.) 23 décembre 1975 voir le document en entier	1
Α.	US,A,3516842 (J.J.KLINKER JR., ET AL.) 23 juin 1970 voir le document en entier	1
		·
-	*	

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE $_{\rm FR9000777}$ RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de

recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07/02/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2155499	18-05-73	CH-A- 586119 CH-A- 572404 BE-A- 789704	31-03-77 13-02-76 05-04-73
e produce de la companya de la comp	* ·	CA-A- 969432 DE-A- 2248624 GB-A- 1370977 NL-A- 7213579 US-A- 3870539 US-A- 3926707 AU-A- 4713272	17-06-75 12-04-73 23-10-74 10-04-73 11-03-75 16-12-75 04-04-74
GB-A-1487599	05-10-77	Aucun	
GB-A-1460939	06-01-77	Aucun	
EP-A-18708	12-11-80	AT-T- 276 AU-B- 528807 AU-A- 5617780 CA-A- 1146686 JP-A,B,C56042683 US-A- 4315790	15-10-81 12-05-83 11-09-80 17-05-83 20-04-81 16-02-82
DE-A-3504813	14-08-86	. Aucun	·
US-A-4235657	25-11-80	Aucuń	
NL-A-7302988	11-04-74	JP-A,B,C49057191	03-06-74
US-A-3928710	23-12-75	BE-A- 766433 BE-A- 793274 CH-A- 553672 DE-A,B 2121205 FR-A- 2090778 GB-A- 1290403 NL-A- 7105825	16-09-71 16-04-73 13-09-74 11-11-71 14-01-72 27-09-72 02-11-71
US-A-3516842	23-06-70	DE-A- 1671531 GB-A- 1120796 US-A- 3516904	08-07-71 23-06-70

THIS PAGE BLANK (USPTO)